

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-168860

(43)Date of publication of application : 02.07.1993

(51)Int.Cl.

B01D 53/36

B01D 53/36

B01J 23/56

F01N 3/10

(21)Application number : 03-344781

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 26.12.1991

(72)Inventor : KATO KENJI
INOUE TOKUTA
NOHIRA HIDETAKA
NAKANISHI KIYOSHI
IGUCHI SATORU
KIHARA TETSUO
MURAKI HIDEAKI
ADACHI MARIKO
TATEISHI SHIYUUJI

(54) PURIFYING METHOD OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently purify NOX in exhaust gas together with CO and hydrocarbons(HC) by bringing the exhaust gas of oxygen-excess atmosphere into contact with a catalyst of platinum and lanthanum deposited on a porous carrier.

CONSTITUTION: A catalyst of platinum and lanthanum as a rare earth metal deposited on a porous carrier is used as a catalyst which simultaneously effects oxidization of CO and HC and reduction of NOX in the exhaust gas from an automobile on which a lean-burn engine is mounted. The porous carrier is alumina, zeolite, zirconia, silica alumina, silica, etc., which carries lanthanum by 0.05-1.0mol/L. By bringing the exhaust gas of oxygen-excess atmosphere into contact with this catalyst, NOX, NO and HC in the exhaust gas can be purified both in a normal driving state and in a transition state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-168860

(43)公開日 平成5年(1993)7月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36	1 0 2 B	9042-4D		
	1 0 4 A	9042-4D		
B 0 1 J 23/56	3 0 1 A	8017-4G		
F 0 1 N 3/10		A 7910-3G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-344781

(22)出願日 平成3年(1991)12月26日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 加藤 健治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 井上 恵太

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 野平 英隆

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化方法

(57)【要約】

【目的】 自動車の定常走行時から過渡状態の走行時のいずれにおいても窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を高い効率で浄化することのできる酸素過剰下の排気ガスの浄化に適した排気ガス浄化方法を提供する。

【構成】 酸素過剰の排気ガスを多孔質担体に白金とランタンとを担持してなる触媒と接触させて排気ガス中の窒素酸化物を除去する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素過剰の排気ガスを多孔質担体に白金とランタンとを担持してなる触媒と接触させて排気ガス中の窒素酸化物を浄化することを特徴とする排気ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は排気ガス浄化方法に関し、更に詳しくは、酸素過剰の排気ガス、即ち排気ガス中に含まれる一酸化炭素、水素及び炭化水素等の還元性物質を完全に酸化させるのに必要な酸素量よりも過剰な量の酸素が含まれている排気ガス中の窒素酸化物(Nox)を効率よく浄化する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、自動車の排気ガス浄化用触媒として排気ガス中の一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の酸化と、窒素酸化物(Nox)の還元とを同時に行なって排気ガスを浄化する排気ガス浄化用三元触媒が数多く知られている。このような触媒としては、例えばコーゼライトなどの耐火性担体にγ-アルミナスラリーを塗布、焼成し、Pd、Pt、Rhなどの貴金属を担持させたものが典型的である。

【0003】 ところで、前記排気ガス浄化用触媒の性能はエンジンの設定空燃比によって大きく左右され、希薄混合気、つまり空燃比の大きいリーン側では燃焼後の排気ガス中の酸素量が多くなり、酸化作用が活発に、還元作用が不活発になる。逆に空燃比の小さいリッチ側では燃焼後の排気ガス中の酸素量が少なくなり、酸化作用が不活発に、還元作用が活発になる。一方、近年、自動車の低燃費化の要請に応じて通常走行時になるべく酸素過剰の混合気で燃焼させるリーン側での運転が行なわれており、リーン側でも充分にNoxを浄化できる触媒が望まれていた。

【0004】 かかる状況下に酸素過剰雰囲気下の自動車排気ガス浄化用触媒として、一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の酸化と、窒素酸化物(Nox)の還元を同時に行なう触媒が種々提案されている。このような触媒として、例えばアルミナに白金を担持したPt/Al₂O₃触媒が提案されている。しかしながら、酸素過剰雰囲気下において、この触媒は白金の担持量を増加してもNox浄化率は高々30~40%程度(触媒入側温度 275℃、A/F=22)で実用上十分な浄化率とはいえなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 自動車の走行中のエンジンから排出される排気ガス組成は、理論A/F値近傍からオーバーリーンのA/F値(約23)までの範囲内で頻繁に変化する。従って、本発明は、前記した従来技術の問題点を排除し、上記した実際の自動車等の走行状態(A/F値の過渡の連続)において、排気ガス中のNo

x、CO及びHCを効率よく浄化することができる排気ガス浄化方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明に従えば、酸素過剰の排気ガスを多孔質担体に白金とランタンとを担持してなる触媒と接触させて排気ガス中の窒素酸化物を浄化することを特徴とする排気ガス浄化方法が提供される。以下に説明するように、本発明の排気ガス浄化方法を用いることにより、希薄燃焼エンジンを搭載した車両から排出される排気ガス中のCO、HC及びNoxを、定常走行時(例えば40km/hr)及び過渡状態(市街地走行模擬状態)のいずれにおいても高効率で浄化することができる。

【0007】 本発明方法においては活性金属として白金(Pt)とランタン(La)を用い、これらを多孔質担体に担持させて使用する。本発明において用いることのできる多孔質担体としてはアルミナ、ゼオライト、ジルコニア、シリカアルミナ、シリカ等がある。これらの多孔質担体の種類及び物性については特に限定はなく、従来から触媒用として使用されていた任意の多孔質担体を使用することができる。また、これらの多孔質担体はコーゼライト、耐熱金属合金等からなるモノリスにコートして用いても良い。

【0008】 本発明に従えば、前記した多孔質担体に白金及び希土類金属としてランタンを担持した触媒を使用する。これらの金属の担持量には特に限定はないが、実質的に有効なNox浄化率を達成するために、好ましくはランタンの担持量は0.05~1.0mol/L、後述するNox吸着能力を最大限に活用するために、更に好ましくは0.1~0.4mol/Lであり、白金の担持量は、有効なNox浄化率を達成するために好ましくは0.1~10g/L、Noxの還元能力を最大限に活用するために、特に好ましくは0.5~7g/Lである。

【0009】 本発明において使用する排気ガス浄化用触媒の製造方法については特に限定はなく、従来の一般的方法に準ずることができる。例えば常法に従って調製したアルミナその他の多孔質担体を例えば硝酸ランタンなどのランタン化合物の水溶液又はランタン化合物を含むアルミナスラリー中に浸漬し、乾燥焼成(例えば温度600~700℃)して多孔質担体にLaを担持させ、更にこれをジニトロジアミン白金、塩化白金酸などの白金化合物の水溶液に浸漬して乾燥焼成(例えば温度200~500℃)して製造することができる。

【0010】 本発明に係る排気ガス浄化方法において排気ガスを浄化するにあたっては、希薄燃焼エンジンの排気通路において触媒を設置する場所には特に限定はないが、例えば車両の床下、スタート触媒または三元触媒の下流側の床下などに配置するのが好ましい。

【0011】 本発明に係る浄化方法において、排気ガスを触媒層に導入する空間速度(SV)には特に制限はな

いが、例えば $300,000 \sim 10,000 \text{ hr}^{-1}$ の範囲が好ましく、また触媒層温度にも特に制限はないが $200 \sim 500^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0012】

【作用】本発明に従って、ランタンと白金とを多孔質担体に担持した触媒を用い、これを希薄燃焼する内燃機関の排気通路に設置すると、以下の実施例にも示すように、車両走行時に、CO、HC及びNO_xを高効率で浄化できる。

【0013】本発明による触媒の構成は、例えばアルミナなどの多孔質担体の表面に酸化ランタン(La₂O₃)が覆い、その上に白金が担持されており、かかる構成の触媒は車両走行時のエンジン排出ガスの組成変化に対して次のように作用するものと想定する。

【0014】車両停止時：A/Fは理論A/F近傍で排気ガス中にはNO_xが少ない。触媒上では酸化ランタンに吸着されていたNO_xがPtに移動(逆スビルオーバー)し、排気ガス中の還元ガス(CO、H₂、HC)と反応し、NO_xはN₂に還元される。このとき、還元ガスも浄化される。酸化ランタンに吸着されたNO_xが無くなれば、Pt上に還元ガスが吸着される。

【0015】車両加速時：A/Fは理論A/F近傍からリーン(A/F=23)まで連続的に変化し、排気ガス中にNO_xが多量に存在するようになる。触媒上では排気ガス中のNO_xがPtに吸着した還元ガスによりN₂に還元される。このとき、還元ガスも浄化される。

【0016】定常走行時：A/Fはリーン(A/F=23)状態で、排気ガス中のNO_xは加速時より少なく、HCは多めとなり、NO_xはHCによりN₂に還元される。このとき、HCも浄化される。また、反応しないNO_xは担体上の酸化ランタンに吸着される。

【0017】減速時：A/Fはオートマチック(A/T)車では理論A/F近傍であり、マニュアル(M/T)車では酸化雰囲気(燃料カット)となり、排気ガス中のNO_xは少ない。触媒上ではA/T車の場合は車両*

*停止時と同じ状態になり、M/T車の場合にはNO_xは酸化ランタンに吸着保持される。

【0018】

【実施例】以下、実施例に従って、本発明を更に詳しく説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。以下の例において「部」は特にことわらない限り「重量部」を示す。

【0019】実施例1

担持量の異なるPt/酸化ランタン/アルミナのモノリス触媒を調製し、NO_x浄化活性を比較した。

a) アルミナ・スラリーの調製

アルミナ粉末 100部に、アルミナゾル(アルミナ含有率10重量%) 70部、40重量%硝酸アルミニウム水溶液15部および水30部を加えて攪拌混合し、コーティング用スラリーを調製した。

【0020】b) コーティング及び焼成

コージェライト製モノリス状ハニカム担体を水に浸漬し、余分な水を吹き払った後、上記a)で得られたスラリーに浸漬し、取り出した後、余分なスラリーを吹き払い、温度80°Cで20分間乾燥し、更にこれを600°Cで1時間焼成した。アルミナのコート量はモノリスの体積1リットル当たり120gであった。

【0021】表1に示すLa担持量が得られるように調製した所定濃度の硝酸ランタン水溶液に前記アルミナコートハニカム担体を浸漬し、乾燥後、600°Cで1時間焼成し、表1の触媒No.1~12に示したLa担持量の触媒を得た。

【0022】c) Ptの担持

上記のようにして得られたLa担持モノリスを、表1に示すPt担持量が得られるように調製した所定濃度のジニトロジアミン白金の水溶液に浸漬し、表1の触媒No.1~12に示したPtの担持量を持つ触媒を調製した。比較触媒としてLaを担持しないNo.13~15の触媒も上記実施例に準じた方法で併せ調製した。

【0023】

表1：調製触媒

触媒No.	担 持 量	
	La (mol/L)	Pt (g/L)
1	0.04	2.0
2	0.1	2.0
3	0.2	2.0
4	0.7	2.0
5	1.2	2.0
6	1.5	2.0
7	0.2	0.2
8	0.2	0.5
9	0.2	1.0
10	0.2	5.0
11	0.2	7.5

12	0.2	12.0
13	0.0	0.2
14	0.0	2.0
15	0.0	7.5

【0024】評価

上記触媒の浄化性能を下記条件で評価した。

a) 定常活性

希薄燃焼エンジン(1.6リットル)の排気通路に上記No.

1～15の各々の触媒(1.3リットル)を排気マニフォール 10 2に示す。

ドの下流 1.6mの位置に設置し、エンジンをA/F=22※ 【0025】

※で運転し、触媒の入り口側の温度が 275℃になるように
エンジンの出力を調整した。そしてこの条件下における
CO、HC及びNO_xの浄化率を触媒前後のガス濃度を
排気ガス分析計で測定することにより調べた。結果を表

表 2

触媒No.	浄化率 (%)		
	NO _x	HC	CO
1	37	84	85
2	39	85	86
3	40	85	85
4	39	86	88
5	32	84	86
6	30	83	85
7	25	80	79
8	30	84	81
9	40	86	85
10	43	86	87
11	43	86	85
12	43	86	86
13*	15	76	75
14*	30	82	80
15*	35	85	82

* : 比較例

【0026】b) A/F変化における活性(過渡活性)

希薄燃焼エンジンをA/F=14.5(ストイキ)とA/F=18(リーン)とを6分周期で変化させた。A/F=14.5と18とにおけるエンジンの触媒入り口側の排気ガス温度はそれぞれ 250℃と 275℃であった。また、その時のスロットル開度はA/F=14.5の時に全閉、A/F=※

※18の時にマニフォールド負圧 400mmHgであった。実験結果は、排気分析計により触媒入り口側のNO_x排出量と触媒通過後のNO_x排出量とを測定し、その両者の差より減少したNO_xの量を求め、ガス量で換算した後、NO_x浄化率とした。その結果を表3に示す。

【0027】

表 3

触媒No.	NO _x 浄化率 (%)
1	84
2	92
3	89
4	85
5	76
6	70
7	68
8	85
9	87

10	91
11	92
12	92
13*	53
14*	75
15*	81

* : 比較例

【0028】上記結果から本発明による触媒および方法は希薄燃焼エンジンを搭載した車両から排出されるNO_x、CO及びHCを効率よく浄化することが明らかである。特に、Laの担持量0.05～1.0mol/L、Ptの担持量0.5～7.0g/Lが好ましい。

【0029】

【発明の効果】実際の運転において、自動車は加減速を繰り返して使用されるのが現状である。かかる状況下*

10 * 排出される排気ガスに対し、本発明によれば、Ptの電子状態を酸化ランタンによりコントロールすることにより、HCとNO_xとの反応活性を向上させることができ、更に、酸化ランタンのNO_x吸着特性を利用し、加減速におけるNO_x浄化率を大きく向上させることができる。この結果、酸素過剰の排気ガス中のCO及びHCを十分に浄化したもとで、同排気ガス中の窒素酸化物を効率良く浄化することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 中西 清
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者 井口 哲
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者 木原 哲郎
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 村木 秀昭
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 安達 真理子
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 立石 修士
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタラー工業株式会社内